

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-063900  
 (43)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
 B60K 1/04  
 H01M 4/02  
 H01M 10/40  
 // B60K 6/02

(21)Application number : 2000-245669

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 14.08.2000

(72)Inventor : YAMAKI TAKAHIRO  
 KASAI MASAHIRO  
 TAKEUCHI SEIJI  
 HONBOU HIDETOSHI  
 MURANAKA TADASHI

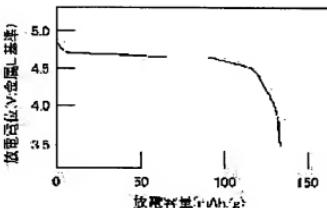
## (54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive electrode active material for a lithium secondary battery with one discharge potential range, which at that, is 4.5 V or higher in metal lithium standards.

**SOLUTION:** The positive electrode active material includes Li, Mn, oxygen, and at least a kind of transition metal elements except Mn, Mn having a form valence of 4 or higher. With this active material, the valence of Mn is kept quadrivalent irrespective of charging or discharging. Since the valence of Mn does not change at the time of charging and discharging, discharge potential range around 4 V which would appear by the change of the Mn valence from trivalent to quadrivalent does not appear. Therefore, a discharge potential range can be set at 4.5 V or highs.

図2



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-63900

(P2002-63900A)

(43)公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	3 D 0 3 5
B 6 0 K 1/04		B 6 0 K 1/04	Z 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z
// B 6 0 K 6/02	Z H V	B 6 0 K 9/00	Z H V E
		審査請求 未請求 請求項の数39	O L (全 20 頁)

(21)出願番号 特願2000-245669 (P2000-245669)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(22)出願日 平成12年8月14日 (2000.8.14)

(72)発明者 山木 孝博

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 萩西 昌弘  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内(74)代理人 100084032  
弁理士 三品 岩男 (外1名)

最終頁に続く

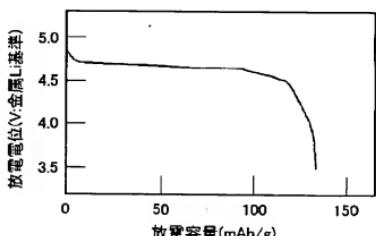
(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活性物質およびリチウム二次電池

図2

## (57)【要約】

【課題】放電電位域が一つで、しかも、その放電電位が金属Li基準で4.5V以上であるリチウム二次電池用の正極活性物質を提供する。

【解決手段】Liと、Mnと、酸素と、Mnを除いた少なくとも一種の遷移金属元素とを含み、前記Mnの形式価数が4以上である正極活性物質とする。この正極活性物質では、充放電に問わらずMnの価数が4倍に保たれ、充放電時にMnの価数が変化しないため、Mnの価数が3価から4価に変化することにより現れる4V付近の放電電位域が現れない。したがって、放電電位域を4.5V以上の一箇所にすることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liと、Mnと、酸素と、Mnを除いた少なくとも一種の遷移金属元素とを含み、前記Mnの形式価数が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 Liと、Mnと、酸素と、Mnを除いた少なくとも一種の遷移金属元素とを含み、前記Mnの形式価数は充放電に関わらず4価であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 Liと、Mnと、酸素と、Mnを除いた少なくとも一種の遷移金属元素とを含み、定電流放電を行った場合の金属Li基準で3.5Vまでの放電容量

(A)と同4.2Vまでの放電容量(B)との比B/Aが、0.9以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】 Liと、Mnと、酸素と、Mnを除いた少なくとも一種の遷移金属元素とを含み、定電流放電を行った場合の金属Li基準で4.2Vまでの放電容量が1.5mA/h/g以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項5】 充放電前の初期組成がLi<sub>1</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>y</sub>（ただし、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の遷移金属元素、y>0）であり、前記Mnの形式価数が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項6】 充放電前の初期組成がLi<sub>1</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>y</sub>（ただし、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の遷移金属元素、y>0）であり、かつ、結晶構造がスピネル構造であり、前記Mnの形式価数が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項7】 充放電前の初期組成がLi<sub>1</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>y</sub>（ただし、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の遷移金属元素、y>0）であり、前記Mnの形式価数を示す式(7-p·y)/(2-y)（ただし、pは、前記元素Mの価数である）の値が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項8】 組成がLi<sub>a</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>y</sub>（ただし、aは、充放電によりLi<sub>1</sub>元素が脱離挿入することにより変化し、0<a≤1、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の遷移金属元素、y>0）であり、前記Mnの形式価数は、4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項9】 組成がLi<sub>a</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>y</sub>（ただし、aは、充放電によりLi<sub>1</sub>元素が脱離挿入することにより変化し、0<a≤1、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の遷移金属元素、y>0）であり、前記Mnの価数は、前記充放電に関わらず4価であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項10】 組成がLi<sub>a</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>y</sub>（ただし、aは、充放電によりLi<sub>1</sub>元素が脱離挿入することにより変化し、0<a≤1、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の

遷移金属元素、y>0）であり、前記Mnの形式価数を示す式(7-p·y)/(2-y)（ただし、pは、前記元素Mの価数である）の値が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項11】 充放電前の初期組成がLi<sub>1</sub>Mn<sub>2-y-d</sub>O<sub>y</sub>（ただし、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の遷移金属元素、y>0、d>0）であり、前記Mnの形式価数が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

10 【請求項12】 充放電前の初期組成がLi<sub>1</sub>Mn<sub>2-y-d</sub>O<sub>y</sub>（ただし、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の遷移金属元素、y>0、d>0）であり、かつ、結晶構造がスピネル構造であり、前記Mnの形式価数が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項13】 充放電前の初期組成がLi<sub>1</sub>Mn<sub>2-y-d</sub>O<sub>y</sub>（ただし、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の遷移金属元素、y>0、d>0）であり、前記Mnの形式価数を示す式(7-p·y)/(2-y-d)（ただし、pは、前記元素Mの価数である）の値が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

20 【請求項14】 組成がLi<sub>1-a</sub>Mn<sub>2-y-d-x</sub>O<sub>y</sub>（ただし、aは、充放電によりLi<sub>1</sub>元素が脱離挿入することにより変化し、0<a≤1、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の遷移金属元素、y>0、d>0）であり、前記Mnの価数は、前記充放電に関わらず4価であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項15】 組成がLi<sub>1-a</sub>Mn<sub>2-y-d-x</sub>O<sub>y</sub>、結晶構造がスピネル構造（ただし、aは、充放電によりLi<sub>1</sub>元素が脱離挿入することにより変化し、0<a≤1、xは、スピネル構造のLi<sub>1</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>y</sub>のM<sub>1</sub>の位置に位置する前記Li<sub>1</sub>元素の組成、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の遷移金属元素、y>0、d≥0）であり、前記Mnの価数は、前記充放電に関わらず4価であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

30 【請求項16】 組成Li<sub>1-a</sub>Mn<sub>2-y-i-j-k</sub>O<sub>y</sub>、M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>J<sub>3</sub>O<sub>4</sub>（ただし、aは、充放電によりLi<sub>1</sub>元素が脱離挿入することにより変化し、0<a≤1、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の遷移金属元素、y>0、M<sub>1</sub>は2価のカチオン、M<sub>2</sub>は3価のカチオン、M<sub>3</sub>は4価のカチオン、i≥0、j≥0、k≥0、i+j>0）であり、前記Mnの価数は、前記充放電に関わらず4価であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項17】 充放電前の初期組成がLi<sub>1</sub>Mn<sub>2-y-i-j-k</sub>O<sub>y</sub>、M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>J<sub>3</sub>M<sub>3</sub>kO<sub>4</sub>（ただし、M<sub>1</sub>は、Mnを除く少なくとも一種の遷移金属元素、y>0、M<sub>1</sub>は2価のカチオン、M<sub>2</sub>は3価のカチオン、M<sub>3</sub>は4価のカチオン、i≥0、j≥0、k≥0、i+j>0）であり、前記Mnの形式価数が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

40 【請求項18】 充放電前の初期組成がLi<sub>1</sub>Mn<sub>2-y-i-j-k</sub>O<sub>y</sub>

$^{2-y-i-j-k} \text{MyM1}_i \text{M2}_j \text{M3}_k \text{O}_l$  (ただし、M<sub>1</sub>は、M<sub>n</sub>を除く少なくとも一種の遷移金属元素、y > 0、M<sub>1</sub>は2価のカチオン、M<sub>2</sub>は3価のカチオン、M<sub>3</sub>は4価のカチオン、i ≥ 0、j ≥ 0、k ≥ 0、i + j > 0) であり、かつ、結晶構造がスピネル構造であり、前記M<sub>n</sub>の形式価数が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項1 9】充放電前の初期組成がL<sub>i</sub>M<sub>n</sub>

$^{2-y-i-j-k-d} \text{MyM1}_i \text{M2}_j \text{M3}_k \text{O}_l$  (ただし、M<sub>1</sub>は、M<sub>n</sub>を除く少なくとも一種の遷移金属元素、y > 0、d > 0、M<sub>1</sub>は2価のカチオン、M<sub>2</sub>は3価のカチオン、M<sub>3</sub>は4価のカチオン、i ≥ 0、j ≥ 0、k ≥ 0、i + j > 0) であり、前記M<sub>n</sub>の形式価数が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2 0】組成がL<sub>i</sub>M<sub>n</sub><sub>2-y-i-j-k-d</sub> M<sub>1</sub>M<sub>2</sub><sub>j</sub>M<sub>3</sub><sub>k</sub>O<sub>l</sub> (ただし、aは、充放電によりL<sub>i</sub>元素が脱離挿入することにより変化し、0 < a ≤ 1、M<sub>1</sub>は、M<sub>n</sub>を除く少なくとも一種の遷移金属元素、y > 0、d > 0、M<sub>1</sub>は2価のカチオン、M<sub>2</sub>は3価のカチオン、M<sub>3</sub>は4価のカチオン、i ≥ 0、j ≥ 0、k ≥ 0、i + j > 0) であり、前記M<sub>n</sub>の形式価数が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2 1】組成がL<sub>i</sub><sub>1+x</sub>M<sub>n</sub><sub>2-y-i-j-k-d-x</sub> M<sub>1</sub>M<sub>2</sub><sub>j</sub>M<sub>3</sub><sub>k</sub>O<sub>l</sub> (ただし、aは、充放電によりL<sub>i</sub>元素が脱離挿入することにより変化し、0 < a ≤ 1、xは、スピネル構造のL<sub>i</sub>M<sub>n</sub>O<sub>4</sub>のM<sub>n</sub>の位置に位置する前記L<sub>i</sub>元素の組成、M<sub>1</sub>は、M<sub>n</sub>を除く少なくとも一種の遷移金属元素、y > 0、d ≥ 0、M<sub>1</sub>は2価のカチオン、M<sub>2</sub>は3価のカチオン、M<sub>3</sub>は4価のカチオン、i ≥ 0、j ≥ 0、k ≥ 0、i + j > 0) であり、前記M<sub>n</sub>の形式価数が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2 2】請求項1 6、1 7、1 8、1 9、2 0および2 1のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質において、前記元素M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>、M<sub>3</sub>は、M<sub>n</sub>および元素M<sub>1</sub>を除いたカチオンであることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2 3】請求項1 2、3または4に記載のリチウム二次電池用正極活物質において、前記少なくとも一種の遷移金属元素は、N<sub>i</sub>を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2 4】請求項5から2 1のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質において、前記元素M<sub>1</sub>は、N<sub>i</sub>を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2 5】請求項1 6から2 1のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質において、前記元素M<sub>1</sub>は、N<sub>i</sub>、C<sub>u</sub>、Z<sub>n</sub>およびM<sub>g</sub>のうちの一種以上の元素であり、前記元素M<sub>2</sub>は、C<sub>o</sub>、C<sub>r</sub>、F<sub>e</sub>、B<sub>1</sub>、G<sub>a</sub>、I<sub>n</sub>およびV<sub>1</sub>のうちの一種以上の元素であ

り、前記元素M<sub>3</sub>は、T<sub>1</sub>、S<sub>i</sub>、G<sub>e</sub>およびS<sub>n</sub>のうちの一種以上の元素であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2 6】請求項1、2、4～2 5のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質において、定電流放電を行った場合の金属L<sub>i</sub>基準で3、5Vまでの放電容量(A)と同4、2Vまでの放電容量(B)との比B/Aが、0.9以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2 7】請求項1、2、3、5～2 5のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質において、定電流放電を行った場合の金属L<sub>i</sub>基準で4、2Vまでの放電容量が115mA h/g以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2 8】請求項1～2 7のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質において、放電電圧域が、金属L<sub>i</sub>基準で4、5V以上の1箇所のみであることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2 9】正極活物質を含む正極と、負極と、リチウムイオンを含む电解液とを有し、前記正極活物質は、請求項1～2 8のいずれかに記載の正極活物質であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3 0】正極と、負極と、リチウムイオンを含む电解液とを有し、前記正極は、正極活物質と導電剤とを含む正極合剤の膜と、該正極合剤の膜を支持する集電体とを有し、前記正極活物質は、L<sub>i</sub>と、M<sub>n</sub>と、酸素と、M<sub>n</sub>を除いた少なくとも一種の遷移金属元素とを含み、前記正極は、定電流放電を行った場合の金属L<sub>i</sub>基準で3、5Vまでの放電容量(A)と同4、2Vまでの放電容量(B)との比B/Aが、0.9以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3 1】正極と、負極と、リチウムイオンを含む电解液とを有し、前記正極は、正極活物質と導電剤とを含む正極合剤の膜と、該正極合剤の膜を支持する集電体とを有し、前記正極活物質は、L<sub>i</sub>と、M<sub>n</sub>と、酸素と、M<sub>n</sub>を除いた少なくとも一種の遷移金属元素とを含み、前記正極は、定電流放電を行った場合の金属L<sub>i</sub>基準で4、2Vまでの放電容量が、前記正極合剤の重量1gあたり110mA h以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3 2】請求項2 9、3 0または3 1に記載のリチウム二次電池において、放電電圧域が4、5V以上の1箇所のみであることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3 3】リチウム二次電池と、前記リチウム二次電池の電圧を検出する電圧検出部と、前記リチウム二次電池の充電電流を制御する制御部とを有し、前記リチウム二次電池は、正極活物質が、L<sub>i</sub>と、M<sub>n</sub>と、酸素と、M<sub>n</sub>を除いた少なくとも一種の遷移金属元

素とを含み、

前記制御部は、前記電圧検出部が検出した電圧が4.3V以上に達した場合に充電電流を遮断し、充電を終了させることを特徴とするリチウム二次電池モジュール。

【請求項34】請求項33のリチウム二次電池モジュールにおいて、前記リチウム二次電池は、前記正極活物質が、請求項1～28のいずれかに記載の正極活物質であることを特徴とするリチウム二次電池モジュール。

【請求項35】請求項34に記載のリチウム二次電池モジュールにおいて、複数の前記リチウム二次電池を直列に接続した状態で収容する容器を有し、前記電圧検出部は、前記容器内の複数の前記リチウム二次電池のそれぞれについて電圧を検出することを特徴とするリチウム二次電池モジュール。

【請求項36】リチウム二次電池と、前記リチウム二次電池の電圧を検出する電圧検出部と、前記リチウム二次電池の充電電流を制御する制御部とを有し、

前記リチウム二次電池は、正極活物質が、請求項1～28のいずれかに記載の正極活物質であることを特徴とするリチウム二次電池モジュール。

【請求項37】リチウム二次電池と、前記リチウム二次電池の電圧を検出する電圧検出部と、前記リチウム二次電池の充電電流を制御する制御部とを有し、前記リチウム二次電池は、請求項30または31に記載のリチウム二次電池であることを特徴とするリチウム二次電池モジュール。

【請求項38】リチウム二次電池モジュールを用いた装置であって、

前記リチウム二次電池モジュールは、請求項33、36および37のいずれかに記載のリチウム二次電池モジュールであることを特徴とするリチウム二次電池モジュールを用いた装置。

【請求項39】車軸を回転駆動するための電動機と、前記電動機を駆動するための電力源とを有する電気自動車であって、前記電力源は、リチウム二次電池モジュールを含み、

該リチウム二次電池モジュールは、請求項33、36および37のいずれかに記載の正極活物質であることを特徴とする電気自動車。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に用いる正極活物質と、それを用いたリチウム二次電池に関する。

##### 【0002】

【從来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの情報通信機器用の電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源としてなくてはならない重要な構成要素のひとつとなっている。二次電池の中でも特に非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電圧が高く、軽量

で高いエネルギー密度が期待しうることから注目されている。従来のリチウム二次電池の正極の活物質として、コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)やニッケル酸リチウム(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)等の層状酸化物や、マンガン酸リチウム(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)で代表されるスピネル系複合酸化物が一般に使用されている。これらの正極活物質の放電電位は、放電電流により若干の変動はあるが、放電電流レート0.2C(5時間率)において金属Li基準で3.8ないし4V程度であった。このため、4V以上の作動電圧を必要とする機器においては、複数個のリチウム二次電池を直列で接続して用いることにより必要な電圧を得ている。しかしながら、省スペースのために、直列に接続する電池本数を削減することが常に要求されている。特に、高電圧を求められる電気自動車においては、電池本数削減による充放電システムの簡素化や小型化を含めた電池モジュールの小型化が強く求められている。

【0003】最近、マンガン酸リチウム(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)のマンガンの一部を遷移金属元素で置換することにより、遷移金属の価数変化によって、金属Li基準で4.5V以上の高電位の放電域(以後5V放電域といふ)を発現させることができることがわかつてきた。このような高電位正極活物質を用いたリチウム二次電池として、例えば特開平9-147867号公報においては、一般式Li<sub>x+y</sub>Mn<sub>2-y-z</sub>M<sub>z</sub>O<sub>4</sub>(但し、MはNi<sup>+</sup>、Cr<sup>+</sup>等の遷移金属元素)で示されるリチウム挿入化合物を用いたリチウム二次電池が開示されている。また、特開平11-73962号公報では、一般式Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-y-z</sub>MyCr<sub>z</sub>O<sub>4</sub>(但し、MはNi<sup>+</sup>、Co<sup>+</sup>)で示されるスピネル系リチウムマンガン複合酸化物を用いたリチウム二次電池の開示がある。また、遷移金属で置換したマンガン酸リチウムにおいては、ある範囲の置換量において、置換量が増えるに従い、4.5V以上の放電域の割合が増すことが知られている。特に、N<sup>+</sup>で置換したマンガン酸リチウム(LiMn<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub>)においては、置換量xを0.5に近づけることで、広い5V放電域が得られることが知られている(ジャーナルオブエレクトロロジカルソサイエティー、1999年、146巻、908頁)。

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平9-147867号公報および特開平11-73962号公報に記載されている、遷移金属で置換したマンガン酸リチウムを正極活物質として用いたリチウム二次電池は、放電容量と電圧との関係を示すグラフの4V附近に段差が見られ、放電容量によって4.5以上の高電圧と4V付近の電圧の2つの放電電圧域が存在している。この2つの放電電圧域の電圧差は、0.5Vに達する。

【0005】このような2つの放電電圧域を有するリチ

ウム二次電池を実際に機器に用いる場合、安定した放電電圧を必要とする情報通信機器等においては、電圧差が約0.5Vもあるような2つの放電電圧を両方利用することはできない。このため、必然的に高電圧側の放電域しか使用できず、正極活性物質の利用率が低下する。また、同時に正極活性物質から負極に移ったリチウムの一部が利用されないことから負極の利用率も低下する。このため、電池のエネルギー密度が実質的に低下することになる。

【0006】また、エネルギー密度の問題を解消するために、5V放電電圧域と4V放電電圧域の双方を利用できるように、機器側の制御機構を改良することも考えられるが、通常は、放電電流変化による電圧降下の影響を考慮して、一定の定められた電圧範囲で作動するよう制御機構を構成している。このため、5V放電電圧域と4V放電電圧域の双方を利用できるように作動電圧を広げると、使用機器側の制御機構が複雑になる。

【0007】また、5V放電電圧域と4V放電電圧域が存在する電池では、電池電圧の時間変化すなわち微分値が必ずしも電池の残存容量に対して相関しないため、電池の異常や残存容量検出のための制御機構も複雑化する。

【0008】本発明は、放電電位域が一つで、しかも、その放電電位が金属L<sub>1</sub>基準で4.5V以上であるリチウム二次電池用の正極活性物質を提供することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明によれば、L<sub>1</sub>と、Mnと、酸素と、Mnを除いた少なくとも一種の遷移金属元素とを含み、前記Mnの形式価数が4以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活性物質が提供される。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の一実施の形態について説明する。

【0011】(第1の実施の形態) 本発明の第1の実施の形態のリチウム二次電池用の正極活性物質について説明する。第1の実施の形態の正極活性物質は、スピネル構造のマンガン酸リチウム(L<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)のMnの一部を遷移金属元素で置換した構造の物質である。これにより、金属L<sub>1</sub>基準で4.5V以上の高電位の放電電位域(5V放電域)を発現させたものである。このとき、本実施の形態では、マンガン酸リチウムにおける、金属L<sub>1</sub>基準で4V付近の放電電位域(以下、4V放電域といふ)を発現させずに、5V放電域のみを発現させるために、Mnの価数が充放電で変化せずに常に4価、すなわち常にMn<sup>4+</sup>となるような組成に設計している。これは、マンガン酸リチウムの4V付近の放電電位域が、Mnの価数が3価から4価へ変化する(充電時にMn<sup>3+</sup>からMn<sup>4+</sup>へ変化し、放電時にMn<sup>4+</sup>からMn<sup>3+</sup>へ変化す

る)ことにより生じていることを考慮したものである。よって、Mnの価数を充放電にかかわらず変化させないようにすることにより、4V放電域の発現を抑制し、5V放電域のみを有する正極活性物質を提供する。

【0012】Mnの価数を充放電で変化させずに常に4価、すなわちMn<sup>4+</sup>とするために、本実施の形態では、マンガン酸リチウム(L<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)のMnの一部を遷移金属元素で置換した組成の正極活性物質を設計する際、Mnの形式価数が4以上となるようしている。なお、

Mnの形式価数とは、正極活性物質である複合酸化物中のMnを除く元素がその最も安定な原子価であるときに、複合酸化物の電荷を中性とするMnの価数であり、複合酸化物の組成に基づき計算により求められる価数である。マンガン酸リチウム(L<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)のようなイオン結合性の酸化物においては、各元素は安定な原子価をとると考えられ、L<sub>1</sub>の原子価は+1、酸素の原子価は-2である。よって、マンガン酸リチウム(L<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)においては、L<sub>1</sub>の原子価+1、酸素の原子価-2から、Mnの平均的形式価数は3.5と求められる。MgやAl等の典型元素は、イオン結合性複合酸化物中では、例えば表1に示すように単一の原子価をとる。一方、Mn等の遷移金属元素は、複数種の原子価を取り得るが、酸化物中で最も安定な原子価は、表2に示すようであり、Mnでは3価もしくは4価である。よって、マンガン酸リチウムのMnの一部を遷移金属元素で置換した構造の正極活性物質を設計する際に、Mnの形式価数が4以上となる組成に設計することにより、正極活性物質内のMnの価数を充放電で変化せずに常に4価とすることができます。

#### 【0013】

【表1】

表1

価数	元素
+2	Mg
+3	B, Al, Ga, In
+4	Si, Ge, Sn

#### 【0014】

【表2】

表2

価数	元素
+2	Ni, Cu, Zn
+3	Fe, Co, Cr, V
+4	Ti

【0015】しかしながら、発明者らの実験によれば、Mnの形式価数を4価とした正極活物質であっても、4V放電域が発現することができる。例えば、マンガン酸リチウム（LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）のMnをNiに置換する場合、Niは2価（Ni<sup>2+</sup>）であるから、LiMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub>の組成でMnの形式価数は4価となる。しかしながら、LiMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub>の組成では4V放電域が発現する。この理由は、現在のところ正確ではないが、すべてのMnを4価とするはずの正の電荷の一部がNiに移り、実際のLiMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub>の物質中には3価のMnが存在するためであると推測される。そこで、本実施の形態では、Mnの形式価数を4価としても4V放電域が発現する場合には、Mnの形式価数を4よりも大きくすることで、このような正電荷の移動分を補償し、Mnの価数を4価に保つ。

【0016】以上説明してきたように、第1の実施の形態で提供する正極活物質は、充電する前の初期組成が、スピニル構造マンガン酸リチウム（LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）のMnの一部を遷移金属元素に置換した組成、すなわちLiMn<sub>2-y</sub>MyO<sub>4</sub>（ただし、Mは、Ni、Fe、Co、Cu、Cr等の遷移金属元素である）であって、Mnの形式価数が4以上である物質である。Mnの形式価数は、 $- (1 + y \cdot p - 4 \cdot 2) / (2 - y)$ で求めることができる。ただし、pは、元素Mの価数である。結晶構造は、スピニル構造またはそれに近い構造に維持されている。置換する遷移金属元素Mの組成yは、Mnの価数が充放電に関わらず4価に維持されるように、遷移金属元素Mの価数や性質を考慮して設計されている。また、実際の電池内において充放電するとき、上記正極活物質は、充電によりLi<sup>+</sup>イオンの脱離が起こってLi<sup>+</sup>組成は小さくなり、充電後に放電する際にはLi<sup>+</sup>イオンの挿入が起こりLi<sup>+</sup>組成は大きくなる。よって、実際の電池内の正極活物質の組成は、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-y</sub>MyO<sub>4</sub>（ただし、0 < a ≤ 1、Mは、Ni、Fe、Co、Cu、Cr等の遷移金属元素である。）と表される。

【0017】また、Mnの形式価数を4よりも大きさるために、初期組成のLi<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-y</sub>MyO<sub>4</sub>において、カチオン（正の価数をとる元素）とアニオン（負の価数をとる元素）の比が、マンガン酸リチウム（LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）のカチオンとアニオンとの比である3:4からずれている組成、すなわち不定比組成にすることができる

る。不定比組成にすることにより、遷移金属元素Mの組成yが小さくとも、Mnの形式価数を4以上にすることができる。これにより、小さな置換量でMnの形式価数を4以上にすることができる、正極活物質を製造する際に合成が容易になる。不定比組成とした正極活物質は、充電前の初期組成でLiMn<sub>2-y-d</sub>MyO<sub>4</sub>（ただし、dは、カチオン原子の欠損量を示し、d > 0である。Mは、Ni、Fe、Co、Cu、Cr等の遷移金属元素である）と表される。d > 0のとき、この正極活物質は、不定比組成となっている。また、不定比組成とした正極活物質の実際の電池内の組成は、Li<sup>+</sup>イオンの脱離挿入を考慮して、Li<sub>1-a</sub>Mn<sub>2-y-d</sub>MyO<sub>4</sub>（ただし、0 < a ≤ 1、d > 0、Mは、Ni、Fe、Co、Cu、Cr等の遷移金属元素である。）と表される。

【0018】また、遷移金属元素Mとしては、Niが望ましい。元素MをNiとした場合、Niは、充電時にNi<sup>2+</sup>からNi<sup>3+</sup>を経てNi<sup>2+</sup>へ変化し、放電時にNi<sup>2+</sup>からNi<sup>3+</sup>を経てNi<sup>2+</sup>へ変化する。このように、価数が2つ変化するのにも関わらず、その電位変化はわずかであるため、Ni<sup>2+</sup>が示す放電電位はほぼ一定であり、しかも、その放電電位が5V放電域であるという利点がある。また、Ni<sup>2+</sup>は価数が2つ変化するため、同じ放電容量を得る場合、置換量が少なくて済み、正極活物質の合成が容易になるという利点もある。

【0019】また、スピニル構造マンガン酸リチウム（LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）では、Mnの一部をLi<sup>+</sup>と置換することができる。これを利用し、上記正極活物質のLi<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-y</sub>MyO<sub>4</sub>（d ≥ 0）のMnの一部をLi<sup>+</sup>と置換することができ、この場合、組成はLi<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-y-d</sub>MyO<sub>4</sub>（d ≥ 0）と表すことができる。ここで、xは、Mnと置換したLi<sup>+</sup>の量を示す。スピニル構造マンガン酸リチウム（LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）において、Mnを置換したLi<sup>+</sup>は、他のLi<sup>+</sup>とはスピニル結晶構造に占める位置が異なるため、充放電時にLi<sup>+</sup>イオンとして脱離挿入せず、充放電に寄与しない。よって、Li<sup>+</sup>の組成は、充放電に寄与するaと充放電に寄与しないxとを分けて、a+xと表す。

【0020】上述してきた第1の実施の形態の正極活物質をまとめて示すと、結晶構造がスピニル構造もしくはそれに近い構造であって、組成がLi<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-y-d</sub>MyO<sub>4</sub>で表され、Mnの形式価数が4以上である物質である。ここで、aの値は、スピニル構造マンガン酸リチウム（LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）のLi<sup>+</sup>の位置に位置するLi<sup>+</sup>原子の組成を示す。このLi<sup>+</sup>原子は、実際の電池内で充放電によりLi<sup>+</sup>イオンとして脱離および挿入し得る。aの範囲は、0 < a ≤ 1である。また、xの値は、スピニル構造マンガン酸リチウム（LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）のMnの位置に位置する（すなわちMnと置換した）Li<sup>+</sup>原子の組成を示す。xは、0 ≤ x < 0.33の範囲であることが望ま

い。 $x \geq 0, 3.3$ になると、異相の生成、すなわち結晶構造がスピニル構造でない結晶が生成したり、2つ以上の異なる組成の結晶に分かれたりする可能性が高くなり、望ましくない。Mは、スピニル構造マンガン酸リチウム ( $L_1 Mn_2 O_4$ ) のMnの位置に位置するN i、F e、C o、C u、C r等の遷移金属元素である。特に、Mは、N iであることが望ましい。yの値は、元素Mの組成を示す。yは、MがN iの場合では、 $0 < y < 0.6$ の範囲であることが望ましい。yが $0.6$ 以上になると、上述の異相の生成の可能性が高くなり、合成が難しくなる。dは、 $d > 0$ の場合にカチオン原子が欠損して不定比組成となっていることを示し、その望ましい範囲は、 $0 \leq d \leq 0.1$ である。dが $0.1$ よりも大きくなると、上述の異相の生成の可能性が高くなり、合成が難しくなる。MがN iで、 $x = 0$ の場合には、yとdの値を $0.5 \leq y + 2d \leq 1$ が成立立つよう組成を定めることにより、Mnの形式価数を4以上にすることができる。また、MがN iで $0 < x < 0.3$ の場合には、yとdの値を $3x + 2y + 4d \geq 1$ が成立立つよう組成を定めることにより、Mnの形式価数を4以上にすることができる。なお、上記一般式  $L_1 a_x M_{n-y-d} M_y O_4$  におけるMnの形式価数は、 $(7-x-p \cdot y) / (2-y-d-x)$  により求めることができる。

【0021】つぎに、第1の実施の形態の正極活物質を製造する方法について説明する。

【0022】第1の実施の形態の正極活物質は、一般的な無機酸化物の合成方法と同様の方法で合成できる。すなわち、原料となる複数の化合物を、所望する組成  $L_1 a_x M_{n-y-d} M_y O_4$  のL iとMnと元素Mの組成比になるよう秤量し、均質に混合し、加熱処理することで合成することができる。なお、合成するのは正極活物質の初期組成があるので、 $a = 1$ の組成で合成する。原料となる化合物は、マンガン化合物として、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン、 $K - MnO_4$ 、炭酸マンガン、硝酸マンガン、水酸化マンガン等が用いることができる。また、リチウム化合物としては、リチウムの水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩等を用いることができる。また、MがN iである場合には、ニッケル化合物として、ニッケルの酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩等を用いることができる。さらに、MがC r、F e、C o、C u等である場合には、それらの、酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩等を用いることができる。

【0023】また、L iとMnと元素Mのうちの2以上の元素を含む化合物を原料として用いることも可能であり、例えば複数の遷移金属の塩を溶解した水溶液にアルカリを添加し、複数の遷移金属を水酸化物として沈殿させたものを用いることができる。

【0024】また、原料の混合の工程と加熱処理の工程は、必要に応じて、混合工程、加熱処理工程を繰り返す

ような製造工程にすることができる。その際、混合条件、加熱処理条件は、工程ごとに適宜な条件を選定できる。また混合工程、加熱処理工程を繰り返す製造工程にする場合は、混合工程を繰り返す際に原料を適宜追加し、最終の加熱処理において目的とする組成比とする工程とすることもできる。

【0025】加熱処理工程における加熱温度は、用いる原料もしくは工程の段階により好適な温度が異なるが、 $400 \sim 1100^{\circ}\text{C}$  の範囲で加熱処理を行うことが望ましい。加熱雰囲気としては、大気中、酸素雰囲気中、水素雰囲気中、窒素や希ガスといった不活性ガス雰囲気中あるいは真空中のうち、適したものを選択して用いる。ただし、加熱処理工程の少なくとも一部は、大気中での加熱処理もしくは酸化雰囲気中の加熱処理であることが望ましい。また必要に応じ加圧された雰囲気で加熱処理を行うことも可能である。また、気相原料を用い、これらの原料ガスを含む雰囲気中で加熱処理することも可能である。

【0026】つぎに、第1の実施の形態の正極活物質について、放電電位域を測定する方法について説明する。ここでは、以下に示す試験電池を作製し、正極活物質の電気化学特性を金属L i基準で測定する。試験電池は、図1に示すような構成であり、第1の実施の形態の正極活物質を含む正極1と金属L iを用いた負極2とセパレータ3とを用い、これらをセパレータ3、負極2、セパレータ3、正極1、セパレータ3の順に積層している。この積層体をステンレス板6の間に圧力をかけた状態で挟み込み、容器7中の有機電解液5中に浸している。また、金属L iを用いた参照極4も電解液5中に吊されていている。

【0027】試験電池の正極1は、次のようにして作製した。まず、第1の実施の形態の正極活物質8 5重量%に、導電剤として塊状黒鉛を10重量%加えて混合した。この混合物を、結合剤として前記5重量%のポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液に分散させて正極合剂スラリーにした。正極集電体として厚さ2.0 μmのアルミニウム箔を用い、前記正極合剂スラリーを片面に均一に塗布して乾燥させ、その後ローラープレス機により圧縮成形し、所定の大きさに打ち抜いた。これを試験電池の正極1とした。

【0028】セパレータ3は、厚さ2.5 μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムである。正極1は、正極活物質が存在する面が、セパレータ3を介して負極2と対向するよう積層する。電解液5は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比3:0.7:0の割合で混合した溶媒に、 $L_iPF_6$ を1モル/リットル相当溶解したものを用いる。

【0029】このような構成の試験電池を、充電電流レート0.2 C (5時間率)で5.1Vまで充電し、5.1Vに達したら充電電流が1/10まで減衰するまで

5. 1 V の定電位充電を行い、その後、放電レート 0. 2 C 相当の電流により 3. 5 V まで定電流放電させる充放電試験を行った。この充放電試験により、金属 L<sub>1</sub> を基準とした放電電位と正極活物質の単位重量あたりの放電容量との相関を示す放電曲線を得ることができる。得られた放電曲線を図 2 に示す。なお、図 2 のグラフは、正極 L<sub>1</sub> の正極活物質として後述する実施例 2 の正極活物質を用いている。

【0030】図 2 からわかるように、第 1 の実施の形態の正極活物質は、金属 L<sub>1</sub> 基準で 4. 5 V 以上の放電電位、すなはち 5 V 放電域を発現している。また、4 V 付近の放電電位域は発現しておらず、放電電位域は 4. 5 V 以上のみであることが確認できる。これにより、第 1 の実施の形態の正極活物質は、放電電位域が、金属 L<sub>1</sub> 基準で 4. 5 V 以上のみであることを確認できる。この放電電位域が一つのみであることは、言い換れば、図 2 のように放電カーブ上の 3. 5 ないし 4. 4 V 付近に変曲点が存在しないことを意味する。比較として、第 1 の実施の形態の正極活物質ではない正極活物質、具体的には後述の比較例 2 の正極活物質を正極 L<sub>1</sub> の正極活物質として用いて同様に測定した放電曲線を図 3 に示す。図 3 からわかるように、放電カーブ上の 3. 5 ないし 4. 4 V の間に変曲点が存在し、放電電位域は、4. 5 V 付近と 3. 5 V 付近の 2 箇所に発現している。ただし、放電曲線は、放電電流レートにより変動するため、放電電位域が 4. 5 V 以上のみであることを確認する場合には、上述のように 0. 2 C相当の電流により定電流放電せざるが望ましい。

【0031】なお、明確な理由は不明であるが、第 1 の実施の形態の上記組成 L<sub>1</sub>+(Mn<sub>2-y-x</sub>Mo<sub>y</sub>O<sub>4</sub>) であって、Mn の形式価数が 4 以上の組成であっても、放電電位域が 4. 5 V 以上のみにならず、4. 5 V 以上の放電電位域の他に 4 V 付近の放電電位域も発現する組成もある。そのような組成は、Mn の形式価数が 4 以上であっても、実際の物質中では Mn の電荷を 4 個とするはずの正の電荷の一部が M に移り 3 個の Mn が存在するためであると推測される。よって、この場合には、Mn の形式価数をさらに大きい組成に変更する等の設計が必要である。これらのことより、図 2 のように金属 L<sub>1</sub> 基準で 4. 5 V 以上のみの放電電位域を有する正極活物質を提供するために、上記方法で放電曲線を確認して組成を決定することが望ましい。

【0032】本実施の形態の正極活物質は、図 2 のように放電電位域が 4. 5 V 以上のみであるため、組成によっては、充電状態から 0. 2 C 相当の電流による定電流放電（完全放電状態まで 5 時間）を行った場合、充電状態から金属 L<sub>1</sub> 基準で 4. 2 V までの放電容量（B）と、充電状態から 3. 5 V までの放電容量（A）との比 B/A の値として、0. 9 以上という高い値を得ることが可能である。また、本実施の形態の正極活物質

は、組成によっては、上記充電状態から 0. 2 C相当の電流による定電流放電で放電させた場合の 4. 2 V までの放電容量が、正極活物質の重量あたり 1.15 mA h/g 以上という大きな値を得ることが可能である。

【0033】ここで放電容量を定めるために放電電流を 0. 2 C相当と規定しているのは、放電容量が充放電条件により異なってくるためである。一般に、放電電流を高くするにしたがい、正極活物質の放電容量は低下し、また、放電電位も低下する。このように放電電流によつて放電容量や放電電位が大きく変化する領域は、放電率が 1 C（完全放電状態まで 1 時間）以上の領域であり、放電率 0. 2 C（完全放電状態まで 5 時間）以下ではその変化は小さい。そこで、ここでは、放電容量を定めるのに、放電電流を 0. 2 C 相当と規定している。なお、充電終止電位を高くし、放電終止電位を低くすると、放電容量は高くなる傾向になる。また、正極活物質の限界まで池電池容量を高くした場合は、寿命が短くなる傾向になる。よって、一般的には、池電池の用途に応じ、充放電条件を池電池メーカーが予め決定している。

【0034】なお、本実施の形態の正極活物質の上記放電容量の比 B/A および正極活物質の重量あたりの放電容量は、以下の方法で知ることができます。まず、先に述べた試験池電池の正極 L<sub>1</sub> と同様の手法で、本実施の形態の正極活物質を用いた試験正極を作製する。具体的には、正極活物質 8.5 重量% に、導電剤として塊状黒鉛を 1.0 重量% 加えて混合し、この混合物を、結着剤として予め 5 重量% のポリフッ化ビニリデンを N-メチルピロリドンに溶解させた溶液に分散させて正極合剂スラリーにする。正極集電体として厚さ 2.0 μm のアルミニウム箔を用いて、前記正極合剂スラリーを片面に均一に塗布して乾燥させる。このとき、乾燥後の正極合剤の重量が 1.0 mg/cm<sup>2</sup> 以上 2.5 mg/cm<sup>2</sup> 以下と成るようになる。その後ローラープレス機により圧縮成形し、正極合剤の密度が 2.3 g/cm<sup>3</sup> 以上 3.0 g/cm<sup>3</sup> 以下となるようになる。その後、正極合剤とアルミニウム箔を直径 1.5 mm の円盤状に打ち抜き、試験正極とする。試験正極中の正極合剤の重量は、試験正極全体の重量を測定し、集電体のアルミニウム箔の重量を差し引くことで知ることができる。この正極合剤重量に、正極活物質の割合すなはち 8.5 重量% を乗じることにより正極活物質の重量を知ることができる。この試験正極を用いて、図 1 の試験池電池と同様に、対極および参照極に金属 L<sub>1</sub> を用いた 3 极式の試験池電池を作製する。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 30:70 の割合で混合した溶媒に、LiPF<sub>6</sub> を 1 モル/リットル相当を溶解したものを用いる。

【0035】この試験池電池を正極活物質 1 g あたり 2.5 mA の電流で所定の正極電位まで定電流充電後、所定電位で定電位充電を行い、充電電流が 1/100 まで減衰した時点で充電を終了する。この所定の正極電位とは、正

極活物質をほぼ完全な充電状態とするのに必要な電位であり、その値は正極活物質の組成により若干異なる。また、必要以上の正極電位まで充電することは、電解液の分解等の副反応を引き起こすため望ましくない。このため所定の充電電位を定めるために、金属 L<sub>1</sub>基準で 4. 8 V から C<sub>1</sub> 1 V 刻みで 5. 2 V 前後まで充電電位を高めた充電を行い、各電位から金属 L<sub>1</sub> 基準で 3. 5 V まで電流値 0. 2 C (完全放電状態まで 5 時間で放電) 前後で放電させ、放電容量を測定する。充電電位による放電容量差が 2% 以下であれば、その充電電位が十分な充電電位であるとみなすことにする。例えば、活物質 1 gあたりの放電容量が、充電電位 4. 9 V で 1220 mAh/g、5. 0 V で 122 mAh/g であれば、4. 9 V が十分な充電電位であると判断でき、4. 9 V を上記した所定の正極電位と決定する。このようにして定めた所定の正極電位まで試験池を充電し、0. 2 C の放電電流値で金属 L<sub>1</sub> 基準 3. 5 V まで放電させる試験を行う。本実施の形態の正極活物質の上記放電容量の比 B/A やおよび正極活物質の重量あたりの放電容量を測定することができる。

【0036】なお、放電電流値は、0. 2 C 前後であれば電流値の変動による放電容量や放電電位の変動が小さくできるが、放電に要する時間が 30 分以上解離している場合、放電時間が長すぎる場合は、放電電流値を大きくし、これとは逆に放電時間が短い場合は放電電流値を小さくする操作を 3 回ほど繰り返し、放電電流値を調整することも可能である。

【0037】(第 2 の実施の形態) つぎに、本発明の第 2 の実施の形態の正極活物質について説明する。

【0038】上述した第 1 の実施の形態では、スピネル構造マンガン酸リチウム (L<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の Mn の一部を遷移金属元素に置換することにより、Mn の形式価数を 4 以上にした正極活物質を提供したが、第 2 の実施の形態では、スピネル構造マンガン酸リチウム (L<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の Mn の一部を遷移金属元素に置換とともに、Mn の別の一部を Mn よりも原子価の小さいカチオン (正の原子価の元素) で置換することにより、Mn の形式価数を 4 以上にした正極活物質である。

【0039】すなわち、第 2 の実施の形態の正極活物質の組成を一般式で示すと、L<sub>1-a</sub>xMn<sub>2-y-1-j-k</sub>MyM<sub>1</sub>M<sub>2</sub>JM<sub>3</sub>O<sub>4</sub>と表すことができる。ただし、M<sub>1</sub> は、第一の実施の形態と同様に Ni、Fe、Co、Cu、Cr 等の遷移金属元素であり、特に、Ni であることが望ましい。M<sub>1</sub> は 2 個のカチオン、M<sub>2</sub> は 3 個のカチオンである。M<sub>1</sub> と M<sub>2</sub> は少なくとも一方を含んでいなければならず、M<sub>1</sub> の組成 I と M<sub>2</sub> の組成 J は同時に 0 でなければならない。よって、I + J > 0 である。また、M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub> はそれぞれ、2 種類以上の元素であってもよい。M<sub>3</sub> は 4 個のカチオンである。M<sub>3</sub> は、Mn の形式価数を 4 以上にすることに直接寄与しないが、M、

M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub> の組成のかねあいで、Mn の形式価数を 4 以上にすることができるか否むことができる。よって、M<sub>3</sub> を含まない組成 (k = 0) にすることももちろん可能である。また、M<sub>3</sub> を含むことによって、この正極活物質の合成が容易になるという効果が得られることがあるので、M<sub>3</sub> を含む構成にするかどうかは Mn の価数と合成の容易さとを考慮して決定する。また、上記一般式には示していないが、Mn を置換する元素として、5 個以上のカチオンを含むことも可能である。5 個以上のカチオンは、Mn の形式価数を下げるることになるので必ずしも望ましくはないが、M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub> のかねあいで Mn の形式価数を 4 以上にすることができるか添加することができる。

【0040】M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>、M<sub>3</sub> の元素の種類は、スピネル構造マンガン酸リチウム (L<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の Mn と置換した場合に、スピネル構造、もしくはそれに近い構造に結晶構造が維持できる元素であればいかなる元素であってもよいが、望ましくは Ni、Cu、Zn、Mg、Co、Cr、Fe、B、Al、Ga、In、V、Ti、Si、Ge および Sn からなる群から選ばれたものであることが好ましい。すなわち、2 個のカチオンである M<sub>1</sub> は、Ni、Cu、Zn、Mg から選ばれた 1 種以上の元素であることが望ましく、3 個のカチオンである M<sub>2</sub> は、Co、Cr、Fe、B、Al、Ga、In、V から選ばれた 1 種以上の元素であることが望ましく、M<sub>3</sub> は、Ti、Si、Ge、Sn から選ばれた 1 種以上の元素であることが望ましい。

【0041】a は、第 1 の実施の形態と同様に、実際の電池内での充放電により L<sub>1</sub>-イオンの脱離挿入により変化する L<sub>1</sub> 組成を示したものであり、0 < a ≤ 1 である。正極活物質の初期組成では、a = 1 である。また、x は、第 1 の実施の形態と同様に、Mn と置換した L<sub>1</sub> の量を示し、充放電時に L<sub>1</sub>-イオンとして脱離挿入しない L<sub>1</sub> の組成を示す。

【0042】第 2 の実施の形態の正極活物質 L<sub>1-a</sub>xMn<sub>2-y-1-j-k</sub>MyM<sub>1</sub>M<sub>2</sub>JM<sub>3</sub>O<sub>4</sub>において、M<sub>1</sub> が N<sub>1</sub> である場合、3x + 2y + 2 + j + k ≥ 1 を満たすように x、y、i、j の値を設計することにより、Mn の形式価数を 4 以上にすることができる。ただし、上述のように i + j > 0 であり、k ≥ 0 である。

【0043】また、i、j、k の値は、上記条件を満たせば特に制限はないが、合成の容易さや得られた正極活物質の放電容量の点で望ましい範囲が存在する。2 個のカチオンである M<sub>1</sub> の N<sub>1</sub> については、その組成 I は 0. 6~6 以下であることが望ましい。同じく M<sub>1</sub> の Cu、Zn、Mg については、その組成 I は 0. 5 以下であることが望ましい。特に、Mg については 0. 2 以下であることが望ましい。3 個のカチオンである M<sub>2</sub> の Co、Cr、Fe については、その組成 J は 1. 0 以下であることが望ましい。同じく M<sub>2</sub> の Al、Ga、In について

は、その組成  $j$  は 1.0 以下であることが望ましく、より望ましくは 0.2 以下である。また、同じく M<sub>2</sub>の V については、その組成  $j$  は 0.66 以下であることが望ましく、より望ましくは 0.2 以下である。さらにまた、同じく M<sub>2</sub>の B については、その組成  $j$  は 0.1 以下であることが望ましい。また、4 値のカチオンである M<sub>3</sub>の T<sub>1</sub> については、その組成  $k$  は 1.0 以下であることが望ましく、より望ましくは 0.2 以下である。同じく M<sub>3</sub>の S<sub>1</sub> については、その組成  $k$  は 0.66 以下であることが望ましく、より望ましくは 0.2 以下である。また、同じく M<sub>3</sub>の S<sub>1</sub>、Ge については、その組成  $k$  は 0.1 以下であることが望ましい。

【0044】また、第 2 の実施の形態の正極活物質のうち、M<sub>n</sub>以外の元素で、スピネル構造マンガン酸リチウムの M<sub>n</sub>の位置に位置する元素の組成の総量、すなわち ( $x + y + i + j + k$ ) は 1 以下であることが望ましい。これよりも大きい場合は、異相の生成が顕著となり、合成が難しくなる。また、 $x$  は、第 1 の実施の形態と同様に異相の生成を抑制し、合成を容易にするために、 $0 \leq x < 0.33$  の範囲であることが望ましい。

【0045】また、第 2 の実施の形態の正極活物質 L<sub>i</sub>  $\times$  M<sub>n+2-x-y-i-j-k</sub> MyM<sub>1</sub>M<sub>2</sub>M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は、第 1 の実施の形態と同様にカチオンとアニオンの比が 3:4 からずつ離れていた組成、すなわち不定比組成に組成することができる。この場合、第 2 の実施の形態の正極活物質の一般式は、L<sub>i</sub>  $\times$  M<sub>n+2-x-y-i-j-k-d</sub> MyM<sub>1</sub>M<sub>2</sub>M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と表すことができる。不定比組成とした場合、組成 ( $y + i + j + k$ ) の値が小さくとも、M<sub>n</sub>の形式価数を 4 以上にすることが可能になり、合成が容易になる。不定比組成の場合、M<sub>n</sub>N<sub>i</sub> のときには  $3 + 2y + 2i + j + 4d \geq 1$  が成立り得ることにより、M<sub>n</sub>の形式価数を 4 以上にすることができる。d の望ましい範囲は、 $0 \leq d \leq 0.1$  である。d が 0.1 よりも大きくなると、異相の生成の可能性が高くなり、合成が難しくなる。なお、一般式 L<sub>i</sub>  $\times$  M<sub>n+2-x-y-i-j-k-d</sub> MyM<sub>1</sub>M<sub>2</sub>M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の M<sub>n</sub>の形式価数は、 $(7 - x - p - y - 2 - i - 3 - j - 4 - k) / (2 - y - d - x - i - j - k)$  により求めることができる。

【0046】第 2 の実施の形態の正極活物質は、第 1 の実施の形態と同様の方法で製造することができる。なお、Cu、Zn、Co、Cr、Fe、B、Al、Ga、In、V、Ti、Si、Ge、Sn 等の M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>、M<sub>3</sub>の原料としては、それぞれの元素の酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩等を用いることができる。

【0047】また、第 2 の実施の形態の正極活物質の放電電位域は、第 1 の実施の形態と同様に図 1 の試験電池を作製することにより、第 1 の実施の形態と同様に測定することができます。

【0048】第 2 の実施の形態で提供される正極活物質は、M<sub>n</sub>の形式価数が 4 以上となるように設計すること

により、すべての M<sub>n</sub>の価数が 4 値となるようにしていけるため、M<sub>n</sub>の 3 値と 4 値の価数変化による 4V 放電電位域を発現を抑制できる。これにより、放電電位域のすべてを 5V 放電域（金属 L<sub>i</sub> 基準で 4.5V 以上の放電電位域）とすることが可能である。

【0049】また、第 2 の実施の形態の正極活物質についても、第 1 の実施の形態と同様に、充電状態から 0.2C 相当の電流による定電流放電（完全放電状態まで 5 時間）を行った場合、充電状態から金属 L<sub>i</sub> 基準で 4.2V までの放電容量 (B) と、充電状態から 3.5V までの放電容量 (A) の比 B/A の値として、0.9 以上という高い値を得ることが可能である。また、第 2 の実施の形態の正極活物質は、第 1 の実施の形態と同様に、上記充電状態から 0.2C 相当の電流による定電流放電で放電させた場合の 4.2V までの放電容量が、正極活物質の重量あたり 115mA·h/g 以上という大きな値を得ることが可能である。

【0050】(第 3 の実施の形態) つぎに、第 3 の実施の形態として、第 1 または第 2 の実施の形態の正極活物質を用いたリチウム二次電池について図 4 を用いて説明する。

【0051】図 4 のリチウム二次電池は、帯状正極 1 と帯状負極 2 を、セパレーター 3 を挟んで重ね合わせて、渦巻き状に捲きた渦巻状電極を電池缶 13 に収容した構成である。電池缶 13 内には、電解液が注入されている。また、渦巻き状電極の上下には、電池缶 13 の間に絶縁板 15 が配置されている。

【0052】正極 1 としては、第 1 および第 2 の実施の形態の正極活物質と炭素材料などの導電剤をボリフッ化ビニリデン等の接着剤などを適宜添加した合剤をもとに作られ、この合剤を例えればアルミ箔などの集電体に塗布後乾燥して帯状にしたものである。ここでは、上述の試験電池と同様に正極合剤スラリーを作製した。集電体としての厚さ 20 μm のアルミニウム箔を用いた。この集電体の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させ、その後ローラープレス機により圧縮成形し、所定の大きさに切断後、正極端子 11 のスポット溶接を行い、帯状の正極 1 を製作した。

【0053】負極 2 の負極活物質としては、金属リチウム、もしくは、各種の黒鉛系または非晶質系の炭素材料に代表される L<sub>i</sub> 插入もしくは L<sub>i</sub> 化合物の形成が可能な材料を用いることができるが、特に黒鉛系材料や非晶質系炭素材料を用いることで、より高電圧のリチウム二次電池を得ることができる。この負極活物質に用いる炭素材料が黒鉛系材料か非晶質系炭素材料かにより、作製される電池の放電拳動は若干異なる。一般的に黒鉛系材料はその広い放電電位において金属 L<sub>i</sub> 基準で 0.1V 付近に平坦な放電電位を示すため、放電電圧の安定したリチウム二次電池が得られる。また、一般的に非晶質系炭素材料は、その放電深度により金属 L<sub>i</sub> 基準でおおよ

そ1～0.1Vの範囲で電位が変化するため、電池電圧による残存量の検出の容易なりチウム二次電池が得られる。また、Li+挿入もしくはLi+化合物の形成が可能な材料としては、アルミニウムなどの金属、シリコンなどを含む金属酸化物、及び、炭素材料を含めたこれらの材料の複合材が挙げられる。これらの負極活性物質に、結着剤などを適宜添加した合剤を作成し、銅箔などの集電体に塗布乾燥後、成形体に仕上げたものを負極として用いる。

【0054】ここでは、負極活性物質として焼片状黒鉛を、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用い、このポリフッ化ビニリデン8重量%を予めN-メチルピロリドンに溶解させた溶液に、焼片状黒鉛92重量%を分散させて負極合剤スラリーを作製した。負極電極としては厚さ15μmの銅箔を用い、その両面に負極合剤スラリーを塗布して乾燥させた。その後ローラープレス機により圧縮成形し、所定の大きさに切断した後、端子のスポット溶接を行い、帯状の負極2を作製した。

【0055】これらの正極1と負極2を隔てるセパレータ3としては、絶縁目的としたポリエチレンやポリプロピレン等の高分子多孔質フィルムやゲル状の高分子化合物等を用いることができる。セパレータ3には、電解液が含浸する。ここでは、セパレータ3として、厚さ25μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムを用いる。

【0056】また、電解液としては、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解したものを用いることができ、必要に応じて各種の添加剤を添加してもよい。リチウム塩は、電池の充放電により電解液中を移動するLi+イオンを供給する作用をする。リチウム塩としては、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiIBF<sub>4</sub>、LiAlF<sub>6</sub>などのうち一つもしくは2種類以上を選択して用いることができる。有機溶媒としては、カーボネート類、エスチル類、エーテル類等を用いることができる。例えば、エチレンカーボネート、ブロビレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、k-ブチロラクトン、酢酸メチル、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトリドロフランなどを用いることができ、その他にスルホランなどの硫黄化合物、含窒素化合物、含珪素化合物、含フッ素化合物、含リン化合物などの有機溶媒を用いることができる。これらを単独あるいは2種以上を混合した溶媒に、上記のLi+塩を0.1～2モル/リットル溶解させて電解液とする。また、電池の安全性向上や副反応の抑制、高温での安定性を高める等の目的で、必要に応じ添加剤を電解液に添加することができる。添加剤としては、硫黄系化合物、リン系化合物等、上記の溶媒に溶解するものや、溶媒を兼用するものを用いることができる。ここでは、具体的には、電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカ

ーポネットとを体積比30:70で混合した溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル相当の濃度で溶解したものを用いる。

【0057】図4のリチウム二次電池の製造手順は、まず、上述の帶状正極1と上記帶状負極2をセパレータ3を介して重ねて巻き状に捲回して巻状電極とし、電池缶13に収容する。巻状電極の上下には、電池缶13との間に絶縁板15を配置する。これにあらかじめ調整した有機電解液を注液し、パッキング16を挟んで電池蓋14をかしめ、図4に示すリチウム二次電池の構成とする。

【0058】第3の実施の形態のリチウム二次電池は、正極活性物質の放電電位域が金属Li基準で4、5V以上の放電域（5V放電域）のみである、第1および第2の実施の形態の正極活性物質が用いられている。したがって、好適な負極を選択することにより、放電電圧が4、5V以上のリチウム二次電池が得られ、このリチウム二次電池は、従来の4V放電域のみの正極活性物質を用いたリチウム二次電池と比較して、高電圧である。また、本電池は、放電電圧が4、5V以上でかつ放電電圧域が1箇所のみであるリチウム二次電池を得ることができる。これは、第1および第2の実施の形態の正極活性物質においては、Mnの価数が常に4価であり、充放電時にMnの価数が変化しないように設計されているためである。

よって、従来の4V放電域と5V放電域とが両方存在する正極活性物質を用いた場合と比較して、電池電圧の安定性を求められる機器においても、正極及び負極の利用率を高くすることができます。より高エネルギー密度のリチウム二次電池が得られる。しかも、放電電圧域は1箇所であるため、機器に供給する電圧制御回路や電池の残容量検出回路や充電制御回路の回路構成は、従来のLiCO<sub>2</sub>やLiNi<sub>1</sub>O<sub>2</sub>あるいはLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を正極活性物質として用いていた低電圧のリチウム二次電池と同様でよく、制御回路機構の複雑化による機器の大型化や重量増を避けることができる。

【0059】第3の実施の形態のリチウム二次電池において、電池中の正極1の電位は、つぎのようにして測定することができる。まず、電池を解体して正極1を取り出す。解体は、アルゴン等の不活性ガス雰囲気内で行うことが望ましい。取り出した正極1を、電解液の成分の有機溶媒、例えばジメチルカーボネートで十分に洗浄し、洗浄液を十分に乾燥させる。この正極1を適當な大きさに打ち抜いたものを試験電極とし、適當なリチウム塩を溶解した有機電解液を用い、図1と同様の試験電池を構成する。この試験電池の試験電極と金属Liからなる参照極との電位差を測定することで、解体前の電池における正極の開回路電位を知ることができる。また、この試験電池を用いて正極を所望の電位まで充放電させることも可能である。

【0060】また、電池中の正極1の正極活性物質内のM

$n$ の値数は、上記方法により取り出した正極の活物質を機器分析もしくは化学分析することにより知ることができる。機器分析としては、X線光電子分光法をもちいることができる。前述と同様に十分な洗浄と乾燥を行った正極1の正極活物質について、X線光電子分光法により  $Mn$  の 2 p スペクトルの位置を分析する。標準物質は、4 倍の  $Mn$  として  $MnO_2$ 、3 倍の  $Mn$  としては  $Mn_2O_3$  を用いる。正極1の正極活物質の  $Mn$  の 2 p スペクトルの位置と、標準物質の  $Mn$  の 2 p スペクトルの位置とを比較することにより、正極活物質の  $Mn$  の値数を知ることができる。この測定は、種々の電位の正極1について行うことができる。充放電中の種々の電位の正極1について  $Mn$  の値数を測定することにより、第1および第2の実施の形態の正極活物質が充放電に間にわらず常に4倍であることを確認することができる。

【0061】また、正極1に含まれる導電剤が酸溶液においても化学的に安定な導電剤、例えば炭素質等である場合には、化学分析である酸化還元滴定を用いて正極活物質の  $Mn$  の値数を測定することができる。まず、前述と同様に十分な洗浄と乾燥を行った正極1から、N-メチルピロリドン等の溶媒を用いて結着剤を溶解し、固体である正極活物質と導電剤の混合物をろ過して捕集し、前記溶媒により充分洗浄後、乾燥させる。この混合物をはかり取り、濃度既知のしうる酸ナトリウム水溶液を正確に秤量して加え、さらに9規定の硫酸水溶液を加え、約90°Cで水浴し、試料溶液を得る。この過程において、正極活物質中の4倍および3倍の  $Mn$  は、過剰のしうる酸によりすべて2倍の  $Mn$  イオンに還元される。この試料溶液を熱水で薄めた後、6.0ないし7.0°Cに保ちながら、0.06規定の過マンガン酸カリウム標準溶液により滴定を行う。これとは別に、前記混合物を加えずに同様の溶液を作成して滴定を行う、いわゆる空試験を行う。両試験における滴定を要した過マンガン酸カリウム標準溶液の量を元に、正極活物質中の  $Mn$  の還元により消費されたしうる酸の量を求める。これとは別に、同じ正極1から採取した上記の正極活物質と導電剤との混合物を不純物既知の塩酸に加え加熱し、正極活物質を溶解する。これをガラスフィルターでろ過したろ液を適宜希釈もしくは濃縮したものを誘導結合高周波プラズマ分光法で分析し、混合物中の  $Mn$  を定量する。この  $Mn$  量と、 $Mn$  還元により消費されたしうる酸量から、その正極1の正極活物質の  $Mn$  の値数を知ることができる。この測定を、種々の電位の正極1について行うことにより、リチウム二次電池に用いられている第1および第2の実施の形態の正極活物質が、充放電に間にわらず常に4倍であることを確認することができる。

【0062】また、リチウム二次電池に用いられている第1および第2の実施の形態の正極活物質の値数を確認する別の方法について、以下に説明する。

【0063】第1および第2の実施の形態の正極活物質

は、スピネル型もしくはそれにはば近い型の結晶構造を示し、その基本となる組成式は、 $L_i M_j O_d$  で表すことができる。ただし、ここでの  $M$  は、 $Mn$  と遷移金属元素を含むカチオンを示す。したがって、正極活物質中には、 $L$  と前記  $M$  というカチオンが含まれることになる。よって、組成分析を行うことで、正極活物質中のすべてのカチオンの比がわかれば、その比を前述の組成式  $L_i M_j O_d$  の  $L$  と  $M$  に振り分けた組成をもとに、正極活物質中の  $Mn$  の形式値数を知ることができる。正極活物質が不定比組成となっている場合は、その組成式は、 $L_i M_d O_d$  となり（ただし、 $d$  はカチオンの欠損量を示す）。前述の  $L_i M_d O_d$  の組成式の正極活物質よりも、より少ないカチオン数で酸素による負電荷を補償しなければならないため、組成式  $L_i M_d O_d$  で算出した  $Mn$  の形式値数よりも大きくなる。すなわち、正極活物質が組成式  $L_i M_d O_d$  であるとして算出した  $Mn$  の形式値数が4以上となつていれば、その正極活物質が不定比組成となっている場合であっても  $Mn$  の形式値数は4以上となっていると考えられる。よって、正極活物質の組成分析を行うことで、正極活物質中のすべてのカチオンの比がわかれば、正極活物質の  $Mn$  の形式値数が4以上かどうかを確認できる。

【0064】正極活物質中のカチオンの比は、以下のようによく知ることができる。まず、不純物既知の塩酸に正極活物質を加えて加熱し、溶解する。これをガラスフィルターでろ過したろ液を適宜希釈もしくは濃縮したものを誘導結合高周波プラズマ分光法で分析することでカチオノン元素を元素ごとに定量し、その比を求めることができる。

【0065】電池内の正極の正極活物質についても、同様の方法でカチオンの比を測定することができる。具体的には、電池から正極を取り出し、N-メチルピロリドン等の溶媒を用いて正極の結着剤を溶解させて、正極活物質と導電剤の混合物をろ過して捕集し、溶媒で充分洗浄後乾燥させる。そして、正極に含まれる導電剤が酸溶液においても化学的に安定な導電剤、例えば炭素質等である場合には、前記混合物に塩酸を加えて加熱することにより、酸化物である正極活物質のみを溶解させる。この溶解液を前述のように誘導結合高周波プラズマ分光法で分析することによりカチオノンの比を測定することができる。ただし、電池中では充電により正極活物質の  $L_i$  の組成が、充電前の初期組成と比較して低減しているため、例えば以下の手順により正極活物質に  $L_i$  を戻し、ほぼ充電前の初期組成としてからカチオノン比を測定する。まず、電池は、アルゴン等の不活性雰囲気中で解体する。解体した電池から正極を取り出し、例えばジメチルカルボネートで残留在する電解液等を十分に洗浄し、洗浄液を充分に乾燥させる。その後、打ち抜き金具を用いて、正極を適当な大きさに打ち抜く。もし、正極が、正極活物質等の合剤を集電体の両面に塗布した構

造である場合には、N-メチルピロリドンやアセトン等の溶媒を用いて、片面の合剤を完全に剥離し、片面のみに合剤が塗布された正極の構造にする。この片面正極を用いて、図1に示すような、負極および参照極に金属Liを用いた試験電池を作成する。この試験電池により正極の電位を測定し、正極の電位が3.7V以上である場合は、0.5mA/cm<sup>2</sup>の放電電流で3.5Vになるまで放電させ、3.5Vに達したら3.5Vで放電電流が0.02mA/cm<sup>2</sup>に達するまで定電圧放電を行う。放電後、開回路で正極と参照極の電位差を測定し、もし3.7V以上であれば、3.5Vないし3.7Vの範囲に入るまで、前記操作を繰り返す。これらの操作により、ほぼ完全な放電状態に至ることができる。正極の正極活性物質をほぼ充電前の初期組成に戻すことができる。よって、この状態の正極の正極活性物質を用いて、上述の方法でカチオンの比を求めるこにより、その電池の正極活性物質のMnの形式価数が4以上かどうかを知ることができる。

【0066】また、第3の実施の形態のリチウム二次電池は、第1または第2の実施の形態の正極活性物質を用いているため、充電状態から0.2C相当の電流による定電流放電（完全放電状態まで5時間）を行った場合、充電状態から金属Li基準で4.2Vまでの放電容量

(B)と、充電状態から3.5Vまでの放電容量(A)との比B/Aの値として、0.9以上という高い値を得ることが可能である。また、第3の実施の形態のリチウム二次電池は、第1または第2の実施の形態の正極活性物質を用いているため、充電状態から0.2C相当の電流による定電流放電で放電させた場合の4.2Vまでの放電容量が、正極活性物質の重量あたり115mA·h/g以上という大きな値である。よって、第3の実施の形態のリチウム二次電池は、充電状態から0.2C相当の電流による定電流放電で放電させた場合の4.2Vまでの放電容量が、正極合剤の重量あたり110mA·h/g以上という大きな値を得ることが可能である。正極合剤の放電容量が、正極活性物質の放電容量よりも小さいのは、正極合剤が正極活性物質の他に少なくとも5重量%程度の導電剤を含むためである。

【0067】電池内の正極について、上記比B/Aおよび正極合剤の重量あたりの放電容量は、電池を解体して正極を取り出すことにより測定することができる。具体的には、電池をアルゴン等の不活性雰囲気中で解体し、正極板を取り出し、例えばジメチルカルボネートで十分に洗浄し、乾燥させる。そして、この正極板の全重量および面積を測定する。その後、正極板を直径1.5mmの円盤状に打ち抜き、正極合剤が両面に塗布されたものである場合にはN-メチルピロリドンやアセトン等の溶媒を用いて片面の正極合剤を完全に剥離し、片面塗布の試験正極を作製する。この試験正極を用いて、第1の実施の形態で比B/Aを測定したのと同じ3極式の試験電池

を作製し、同様に測定を行うことができる。測定後は、電気化学セルを解体し、試験正極の合剤を剥離し、集電体の重量を測定する。これにより、単位面積あたりの集電体重量がわかり、また、片面塗布の試験正極の重量から引くことで試験正極における正極合剤重量を知ることができる。この正極合剤重量から、正極合剤1gあたりの放電容量を計算して求めることができる。

【0068】(第4の実施の形態)つぎに、第4の実施の形態として、第3の実施の形態のリチウム二次電池を用いた二次電池モジュールについて、図5を用いて説明する。図5の二次電池モジュールは、リチウム二次電池501を収容する容器505と、容器505内の各電池501について電池電圧を検出する電圧検出部502と、各電池501に流れ充電および放電電流を制御する電流制御部503と、電圧検出部502と電流制御部503とに指令を与える指令部504とを有する。容器505には、収容した電池501を直列に接続するための電極および配線が配置されている。指令部504は、電圧検出部502および電流制御部503と電気的な信号によって通信を行なうように構成されている。

【0069】充電時においては、指令部504は、検出部502が検出した各電池501の電圧が、予め設定された充電電圧より低い場合、電池501に対して充電電流を流すように電流制御部503に指示し、充電を行う。また、指令部504は、充電によって電池501の電圧が前記充電電圧に達したことを電圧検出部502の出力から検知した場合には、電流制御部503に指示してその電池501に対する充電電流の供給を遮断させ、その電池501が過充電されることを防止する。また、放電時には、指令部504は、各電池501の電圧を電圧検出部502により検知し、電池501が予め設定られた放電電圧に達したときには、放電電流を遮断するよう電流制御部503に指示する。

【0070】本実施の形態のリチウム二次電池モジュールは、好適な負極を選択することにより4.5V以上の放電電圧が得られる第3の実施の形態のリチウム二次電池を用いている。このため、充電電圧は、放電電圧よりも若干高い電圧に設定される。一方、電流を遮断する下限として設定される放電電圧については、モジュールを使用する機器の仕様により異なるが、約3ないし4Vに設定することができる。従来の放電電位が金属Li基準で4V程度の正極活性物質を用いた4V電池においては、通常、充電電圧が4Vより少し高い4.2V程度に設定され、また放電の設定電圧は3V前後に設定される。よって、従来の電池で充電の設定電圧を4.3V以上とすることはいわゆる過充電となり、電池内部での異常な反応を引き起こす可能性を生じるため、安全上好ましくない。放電の設定電圧は、高負荷時の放電電圧の低下を考慮し、通常使用される負荷における放電電圧よりも少なくとも0.5V低く設定されるのが例であるから、従来

の4V電池における放電設定電圧は3.5V程度が上限となる。このように、本実施の形態のリチウム二次電池モジュールは、各リチウム二次電池501の電圧が、從来の4V電池より高いため、モジュールとして高電圧が必要とされる場合に直列に接続する電池501の本数が少なくて済み、容器505の大ささを從来よりも小さくすることができます。また、電池501の本数が少ないと、電圧検出部502、電流制御部503、指令部504の構成を簡素化することができます。よって、省スペースのリチウム二次電池モジュールを提供できる。

【0071】また、本実施の形態のリチウム二次電池モジュールは、放電電位域が5V放電域の一つである第3の実施の形態のリチウム二次電池を用いている。したがって、放電電位域を二つも正極活性物質を用いたリチウム二次電池を充放電する場合と比較し、充放電時の指令部504の制御は容易であり、充電電圧や放電電圧の設定値を変えるだけで、從来の4V電池と同様の制御方法で充放電させることができるという利点もある。

【0072】なお、電圧検出部502の検出精度は、0.1V以下の電圧分解能を有することが望ましく、さらに望ましくは0.02V以下の電圧分解能であることが望ましい。

【0073】ここで第4の実施の形態のリチウム二次電池モジュールの具体的な構成および外観の例について、図6を用いて説明する。容器605は、樹脂製の角型容器であり、40本のリチウム二次電池501を10本ずつ4列にならべて収容する。容器605の側面には、冷却用の通気口604が設けられている。リチウム二次電池501同士を直列に接続するための電極としては、厚さ2mmの銅板を用いた。銅板は、隣接する電池501の正極端子と負極端子とを直列に接続するように容器605に固定されている。また、容器605内には、各電池501を電圧検出部502および電流制御部503に接続する信号線が配置されている。図6の構成では、電圧検出部502、電流制御部503、指令部504は、容器605内に配置されている。

【0074】第3の実施の形態のリチウム二次電池や第4の実施の形態のリチウム二次電池モジュールは、電圧が高く、かつ、従来と同様の制御が可能であることから、種々の装置に用いることができる。例えば、パーソナルコンピュータ、ワープロ、コードレス電話機、電子ブックプレーヤー、携帯電話、自動車電話、ポケットベル（登録商標）、ハンディターミナル、携帯コピー機、電子手帳、電子液晶テレビ、ラジオ、テープレコーダ、ヘッドホンステレオ、ポータブルCDプレーヤー、ビデオマービー、電気シェーバー、電子翻訳機、トランシーバー、携帯無線機、音声入力機器、メモリーカード、等の各種携帯機器があげられる。その他、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗い機、乾燥器、洗濯機、照明器具、玩具等の家庭

用電気機器、さらには産業用途として、医療機器、電力貯蔵システム、エレベータ等への適用が可能である。また、本実施の形態のリチウム二次電池やリチウム二次電池は、高電圧を必要とし、複数個の電池を直列に接続して使用する機器やシステムには特に有用であり、例えば電気自動車、ハイブリッド電気自動車、ゴルフカート等の移動体用電源として有効である。

【0075】（第5の実施の形態）第5の実施の形態として、第4の実施の形態のリチウム二次電池モジュール

10 を用いて構成した電気自動車について説明する。二次電池モジュールに用いる電池501の個数は、電気自動車の電動機に必要とされる電圧に応じて定める。また、必要とされる電圧に応じて、二次電池モジュールを直列に接続することができる。さらに、必要とされる放電容量に応じて、二次電池モジュールを並列に接続する構成にすることもできる。電気自動車の電動機を駆動するためには、100ないし300V程度に電圧を上げることにより、電動機の効率を高めることができる。第4の実施の形態の二次電池モジュールは、少ない電池個数でこれを達成することができる。

【0076】二次電池モジュールは、電気自動車の構成部分のどの位置に設けてもかまわないが、望ましくは、座席下部や座席後部のような温度変化の比較的小さい場所や、衝突時ににおいて安全性を確保できる場所に配置することが望ましい。第4の実施の形態のリチウム二次電池モジュールは従来よりも省スペースであるため、従来よりも設置場所の選択がより自由に行える。電池モジュールは走行時には、発熱により温度上昇があるため、必要に応じて強制空冷や水冷等の手段により冷却することが望ましい。あるいは熱伝導性のよい放電板のような手段を設けることができる。

【0077】電気自動車を駆動する電動機は、直流電動機、誘導電動機、同期電動機のいずれを用いてもよい。直流電動機を用いるときは、サイリストを用いたチョッパー回路を用いて電圧を変化させることにより速度制御を行う構成にすることが望ましい。また、交流式の誘導電動機や同期電動機を用いる場合は、インバータ回路を用いて予め電池モジュールから供給される直流を交流に変換して用いる。この場合、速度制御は、回転子に可変抵抗を接続したり、あるいは可変抵抗の代わりに整流子およびインバータ回路を用いて交流側に電力を変換する構成にすることができる。電動機は、自動車駆動時に発熱があるため、水冷もしくは強制空冷することが望ましい。電動機から伝えられる動力は、車輪を駆動し、これによって電気自動車が推進する。減速時の慣性エネルギーを有効に利用するために、別途設置した回転軸に発電機を接続しておき、これを用いて減速時に発電し、得られた電気エネルギーを二次電池モジュールに充電するいわゆる回生充電を行う構成にすることもできる。

【0078】また、第4の実施の形態の二次電池モジュ

ールを用いて、内燃機関と電動機の2つを動力源とする電気自動車、いわゆるハイブリッド電気自動車を構成することができる。二次電池モジュールに用いる電池501の個数は、電動機に必要とされる電圧に応じて定める。電動機から伝えられる動力は、例えば遊星歯車等を用いた動力分割機構により、前記電動機とは別に設けたガソリンエンジンやディーゼルエンジン等の内燃機関からの駆動力を合成されて車輪に伝えられる。前記動力分割機構は、必ずしもこれを備えない構成にすることも可能であり、常に電動機と内燃機関の両者により車輪を駆動する構成でもよい。この場合、電動機の回転軸は、内燃機関の回転軸が共用される。必要な車速に応じて、内燃機関の回転数と電動機の回転数とを制御する電子回路を設け、これにより2つの異なる動力を制御してハイブリッド電気自動車を推進させる。減速時の慣性エネルギーを有効に利用するために、別途設置した回転軸に発電機を接続しておき、これを用いて減速時に発電し、得られた電気エネルギーを二次電池モジュールに供給するいわゆる回生充電を行う構成にすることもできる。電動機と内燃機関の動力としての使い分けは、発進時や加速時などの内燃機関の燃焼効率の低いときに、電動機の推進力が主となるように用いることが望ましいが、電動機を常に使用して内燃機関の推進力を補助するように使用することもできる。

【0079】ハイブリッド型の電気自動車の具体的な実施の形態について図7を用いて説明する。車輪713、714の車輪軸711には、変速機構703を介して電動機702とエンジン701が接続された車輪710が連結されている。また、車輪715、716の車輪軸712には速度モニタ706が取り付けられている。電動機702には第4の実施の形態の二次電池モジュール707がインバータ708を介して接続され、電流を供給する構成である。また、この電動機702は、発電機としても動作し、二次電池モジュール707に電力を回生することができる。二次電池モジュール707には、モジュール制御回路705が接続され、動作を制御される。モジュール制御回路705およびエンジン701は、動力制御回路704に、速度モニタ706およびアクセル709の出力が入力される。

【0080】停車状態から発進するときには、動力制御回路704がアクセル709の操作と速度モニタ706の出力から停車状態からの発進であると判断し、モジュール制御回路705に電動機702の始動を指示する。モジュール制御回路705は、二次電池モジュール707から直流の電力を出力させ、インバータ708がこれを交流化して電動機702へ供給する。電動機702の動力は、変速機構703を介して車輪710へ伝達される。これにより、車輪軸711が回転駆動され、車輪713、714が回転する。また、動力制御回路70

4は、速度モニタ706の出力から車速が30km/hを超えたことを検出した場合には、エンジン701を始動させる。エンジン701の動力は、変速機構703により電動機702からの動力と合成されて車輪710へと伝達される。動力制御回路704は、アクセル709の踏み込み具合と車速モニタ706の出力に基づいて、電動機702の出力を調整する信号を作成し、モジュール制御回路705に送出する。モジュール制御回路705はこの信号にしたがって、二次電池モジュール707の出力電力を調整する。

【0081】一方、減速時には、電動機702は発電機として動作して、車輪710の回転により電力を発電し、二次電池モジュール707に回生し、二次電池を充電する。

【0082】また、第4の実施の形態の二次電池モジュールを用いて、燃料電池のような電気化学的な発電機関およびガソリンエンジンやディーゼルエンジン等の内燃機関によって駆動される発電手段のいずれか一方と、二

20 次電池モジュールの2つを動力源とする電気自動車を構成することができる。この電気自動車では、燃料電池や内燃機関によって駆動される発電手段により発生した電力を、二次電池モジュールに貯蔵しておき、発進時には二次電池モジュールによって電動機を駆動し、電気自動車を推進させる。内燃機関や特に燃料電池は、運転開始時の効率が低いため、発進時に二次電池モジュールを用いることにより、効率よく電気自動車を推進させることができる。

【0083】電気的な発電機関としては、溶融塩型や固体型の燃料電池を用いることが望ましい。また、内燃機関としては、ガソリンエンジンやディーゼルエンジン等の内燃機関を用いることが望ましい。燃料電池を用いる場合は、水素ガスを燃料として供給し、これを酸素極側で酸素と反応させて電力を得るもの用いることができる。この燃料電池に水素を供給するために電気自動車に搭載する水素供給源としては、水素を吸収する水素吸収合金を用いる水素供給源や、水素の加圧ボンベや、メタノールや天然ガス等の形態から触媒反応を用いて水素を分解生成する水素供給源を用いることができる。

【0084】このような電気自動車の具体的な実施の形態について図8を用いて説明する。図7の電気自動車と同様の構成については、同じ符号を付し、説明を省略する。図8の電気自動車が、図7の電気自動車と異なる部分は、二次電池モジュール707と並列に固体型燃料電池801を搭載し、電動機702に二次電池モジュール707と固体型燃料電池801の双方から電力を供給する点である。固体型燃料電池801には、水素吸収合金を用いた貯蔵タンク802が接続されており、この貯蔵タンク802から燃料の水素が供給される。また、固体型燃料電池801には、外部から空気を取り込むバルブ

803も設けられている。

【0085】燃料電池801は、起動後10分間は効率よく発電できないため、この間、動力制御回路804がモジュール制御回路705に指示して二次電池モジュール707から電力を電動機702に供給させ、電気自動車を発進させる。また、固体型燃料電池801は、動力制御回路804の指示により、外部から取り込んだ空気と貯蔵タンク802から供給された水素とを電気化学的に反応させて電力を取り出す。取り出された電力は、インバータ708を介して電動機702に供給されて、車軸710の回転駆動に用いられると共に、二次電池モジュール707にも供給され、二次電池モジュール707の充電に用いられる。

【0086】上述してきたように、第4の実施の形態の二次電池モジュールを用いて種々の電気自動車を構成することができる。第4の実施の形態の二次電池モジュールは、従来の二次電池よりも放電電圧が高いため、得ようとする電圧を少ない個数の二次電池で供給することができ、小型軽量の二次電池モジュールとなる。したがって、このような第4の実施の形態の二次電池モジュールを電気自動車を構成することにより、車体の有効スペースが大きく、かつ、車体重量の小さい高燃費な電気自動車を提供することができる。

#### 【0087】

【実施例】つぎに、本発明の正極活物質の実施例について説明する。

【0088】(実施例1)まず、実施例1としては、初期組成 $\text{LiMn}_{1.47}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ のスピネル構造の正極活物質を製造した。

【0089】求め $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と電解二酸化マンガンと $\text{Ni(OH)}_2$ を得ようとする $\text{LiMn}_{1.47}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の $\text{Li}$ と $\text{Mn}$ と $\text{Ni}$ の比となるよう秤量した。つぎに、これらを遠心ボールミルにより室温で1時間エタノールによる湿式混合した。これらの混合物を空気中で600°Cで12時間加熱処理し、続けて酸素雰囲気中で800°Cで12時間加熱処理した。この生成物をさらに遠心ボールミルにより室温で1時間エタノールによる湿式混合した後、酸素雰囲気中で800°Cで12時間加熱処理し、スピネル構造で組成が $\text{LiMn}_{1.47}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の複合酸化物を得た。

【0090】この実施例1の初期組成 $\text{LiMn}_{1.47}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の正極活物質の $\text{Mn}$ の形式価数は、図9に示すように4.08であり、4以上という条件を満たしている。

【0091】また、この実施例1の正極活物質 $\text{LiMn}_{1.47}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ について、第1の実施の形態で説明した通りの方法で、試験正極を作製し、図1と同様の試験電池を構成して、充電状態から0.2C相当の電流による定電流放電で放電させた場合の4.2Vまでの放電容量を測定した。その結果、正極活物質の重量あたり1.22

$\text{mA h/g}$ という大きな値を得ることができた。また、同様に、充電状態から0.2C相当の電流による定電流放電(完全放電状態まで5時間)を行った場合の、充電状態から金属 $\text{Li}$ 基準で4.2Vまでの放電容量(B)と、充電状態から3.5Vまでの放電容量(A)との比B/Aの値を測定したところ、0.95という高い値を得ることができた。

【0092】(実施例2)つぎに、実施例2として、初期組成 $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ のスピネル構造の正極活物質を製造した。

【0093】求め $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と電解二酸化マンガンと $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を得ようとする $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ の $\text{Li}$ と $\text{Mn}$ と $\text{Ni}$ と $\text{Cr}$ の比となるよう秤量した。つぎに、これらを遠心ボールミルにより室温で1時間エタノールによる湿式混合した。この混合物を空気中で800°Cで20時間加熱処理した後、さらに、再度遠心ボールミルにより室温で1時間エタノールによる湿式混合を行った。この混合物を酸素雰囲気中で800°Cで20時間加熱処理し、スピネル構造で組成が $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ の複合酸化物を得た。

【0094】この実施例2の初期組成 $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ の正極活物質の $\text{Mn}$ の形式価数は、図9に示すように4.07であり、4以上という条件を満たしている。

【0095】また、この実施例2の正極活物質 $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ について、第1の実施の形態で説明した通りの方法で、4.2Vまでの放電容量を測定したところ、図9のように正極活物質の重量あたり1.19  $\text{mA h/g}$ という大きな値を得ることができた。また、同様に、充電状態から金属 $\text{Li}$ 基準で4.2Vまでの放電容量(B)と、充電状態から3.5Vまでの放電容量(A)との比B/Aの値を測定したところ、0.93という高い値を得ることができた。

【0096】(実施例3)つぎに、実施例3として、初期組成 $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ のスピネル構造の正極活物質を製造した。

【0097】求め $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と電解二酸化マンガンと $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を得ようとする $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ の $\text{Li}$ と $\text{Mn}$ と $\text{Ni}$ と $\text{Fe}$ の比となるよう秤量しておく。次に、秤量した電解二酸化マンガンと $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を遠心ボールミルにより室温で1時間エタノールによる湿式混合した。この混合物を空気中で1100°Cで10時間加熱処理した。加熱処理で得た生成物を破碎したものに、秤量しておいた $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を混入し再度遠心ボールミルにより室温で1時間エタノールによる湿式混合を行った。この混合物を酸素雰囲気中で800°Cで20時間加熱処理し、スピネル構造で組成が $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ の複合酸化物を得た。

【0098】この実施例3の初期組成 $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$

$\text{Fe}_{0.1} \text{O}_4$ の正極活物質のMnの形式価数は、図9に示すように4.07であり、4以上という条件を満たしている。

【0099】また、この実施例3の正極活物質 $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{Fe}_{0.1} \text{O}_4$ について、第1の実施の形態で説明した通りの方法で、4.2Vまでの放電容量を測定したところ、図9のように正極活物質の重量あたり125mA·h/gという大きな値を得ることができた。また、同様に、充電状態から金属Li基準で4.2Vまでの放電容量(B)と、充電状態から3.5Vまでの放電容量(A)との比B/Aの値を測定したところ、0.93という高い値を得ることができた。

【0100】(実施例4)つぎに、実施例4として、初期組成 $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_4$ のスピネル構造の正極活物質を製造した。

【0101】 $\text{Li}_{1.2} \text{CO}_3$ と電解二酸化マンガンと $\text{Ni}_{1.0} (\text{OH})_2$ と $\text{B}_{2}\text{O}_3$ を得ようとする $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_4$ のLiとMnとNiとBの比となるよう秤量しておく。つぎに、秤量した電解二酸化マンガンと $\text{Ni}_{1.0} (\text{OH})_2$ とを遠心ボールミルにより室温で1時間エタノールによる混和した。この混合物を空气中で1100°Cで1時間加熱処理した。加熱処理で得た生成物を破碎したものに、秤量しておいた $\text{Li}_{1.2} \text{CO}_3$ と $\text{B}_{2}\text{O}_3$ とを混入し、再度遠心ボールミルで室温で1時間加熱処理し、スピネル構造で組成が $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_4$ の複合酸化物を得た。

【0102】この実施例4の初期組成 $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_4$ の正極活物質のMnの形式価数は、図9に示すように4.01であり、4以上という条件を満たしている。

【0103】また、この実施例4の正極活物質 $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_4$ について、第1の実施の形態で説明した通りの方法で、4.2Vまでの放電容量を測定したところ、正極活物質の重量あたり128mA·h/gという大きな値を得ることができた。また、同様に、充電状態から金属Li基準で4.2Vまでの放電容量(B)と、充電状態から3.5Vまでの放電容量(A)との比B/Aの値を測定したところ、0.91という値を得ることができた。

【0104】(実施例5)つぎに、実施例5として、初期組成 $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{Ti}_{0.1} \text{Cu}_{0.2} \text{O}_4$ のスピネル構造の正極活物質を製造した。

【0105】 $\text{Li}_{1.2} \text{CO}_3$ と電解二酸化マンガンと $\text{Ni}_{1.0} (\text{OH})_2$ と $\text{TiO}_2$ と $\text{CuO}$ を得ようとする $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{Ti}_{0.1} \text{Cu}_{0.2} \text{O}_4$ のLiとMnとNiとTiとCuとの比となるよう秤量した。この秤量したものを、実施例3と同様の方法で混和および加熱処理し、スピネル構造で組成が $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{Ti}_{0.1} \text{Cu}_{0.2} \text{O}_4$ の複合酸化物を得た。

$\text{Cu}_{0.02} \text{O}_4$ の複合酸化物を得た。

【0106】この実施例5の初期組成 $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{Ti}_{0.1} \text{Cu}_{0.2} \text{O}_4$ の正極活物質のMnの形式価数は、図9に示すように4.03であり、4以上という条件を満たしている。

【0107】また、この実施例5の正極活物質 $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{Ti}_{0.1} \text{Cu}_{0.2} \text{O}_4$ について、第1の実施の形態で説明した通りの方法で、4.2Vまでの放電容量を測定したところ、図9のように正極活物質の重量あたり127mA·h/gという大きな値を得ることができた。また、同様に、充電状態から金属Li基準で4.2Vまでの放電容量(B)と、充電状態から3.5Vまでの放電容量(A)との比B/Aの値を測定したところ、0.93という高い値を得ることができた。

【0108】(実施例6)つぎに、実施例6として、初期組成 $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{O}_4$ のスピネル構造の正極活物質を製造した。

【0109】 $\text{Li}_{1.2} \text{CO}_3$ と電解二酸化マンガンと $\text{Ni}_{1.0} (\text{OH})_2$ を得ようとする $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{O}_4$ のLiとMnとNiの比となるよう秤量した。つぎに、秤量した電解二酸化マンガンと $\text{Ni}_{1.0} (\text{OH})_2$ とを遠心ボールミルにより室温で1時間エタノールによる混和した。この混合物を空气中で1100°Cで10時間加熱処理した。加熱処理で得た生成物を破碎したものに、秤量しておいた $\text{Li}_{1.2} \text{CO}_3$ を混入し、再度遠心ボールミルで室温で1時間エタノールによる湿式混和を行った。この混合物を酸素雰囲気中で800°Cで20時間加熱処理し、スピネル構造で組成が $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{O}_4$ の複合酸化物を得た。

【0110】この実施例6の初期組成 $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{O}_4$ の正極活物質のMnの形式価数は、図9に示すように4.00であり、4以上という条件を満たしている。

【0111】また、この実施例6の正極活物質 $\text{LiMn}_{1.4} \text{Ni}_{0.8} \text{O}_4$ について、第1の実施の形態で説明した通りの方法で、4.2Vまでの放電容量を測定したところ、正極活物質の重量あたり120mA·h/gという値であった。また、同様に、充電状態から金属Li基準で4.2Vまでの放電容量(B)と、充電状態から3.5Vまでの放電容量(A)との比B/Aの値を測定したところ、0.89という値であった。

【0112】(実施例7)つぎに、実施例7としては、初期組成 $\text{Li}_{1.0} \text{Mn}_{1.4} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_4$ のスピネル構造の正極活物質を製造した。

【0113】 $\text{Li}_{1.2} \text{CO}_3$ と電解二酸化マンガンと $\text{Ni}_{1.0} (\text{OH})_2$ を得ようとする $\text{Li}_{1.0} \text{Mn}_{1.4} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_4$ のLiとMnとNiの比となるよう秤量した。つぎに、秤量した電解二酸化マンガンと $\text{Ni}_{1.0} (\text{OH})_2$ とを遠心ボールミルにより室温で1時間エタノールによる湿式混和した。この混合物を空气中で1100°Cで10時

間加熱処理した。加熱処理で得た生成物を破碎したものに、秤量しておいた  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を混入し、再度遠心ボーラミルで室温で1時間エタノールによる湿式混合を行った。この混合物を酸素雰囲気中で800°Cで20時間加熱処理し、スピニル構造で組成が  $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.46}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  の複合酸化物を得た。

【0114】この実施例7の初期組成  $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.46}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  の正極活物質の  $M_n$  の形式価数は、図9に示すように4.0、0.8であり、4以上という条件を満たしている。

【0115】また、この実施例7の正極活物質  $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.46}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  について、第1の実施の形態で説明した通りの方法で、4.2Vまでの放電容量を測定したところ、正極活物質の重量あたり  $11.3\text{ mAh/g}$  という値であった。また、同様に、充電状態から金属  $\text{Li}$  基準で4.2Vまでの放電容量(B)と、充電状態から3.5Vまでの放電容量(A)との比B/Aの値を測定したところ、0.90という値であった。

【0116】(比較例1) つぎに、比較例1として、初期組成  $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$  のスピニル構造の正極活物質を製造した。

【0117】予め  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と電解二酸化マンガンと  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  を得ようとする  $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$  の  $\text{Li}$  と  $\text{Mn}$  と  $\text{Ni}$  の比となるよう秤量した。つぎに、秤量した電解二酸化マンガンと  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  を遠心ボーラミルにより室温で1時間エタノールによる湿式混合した。この混合物を空気中で1100°Cで10時間加熱処理した。加熱処理で得た生成物を破碎したものに、秤量しておいた  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を混入し、再度遠心ボーラミルで室温で1時間エタノールによる湿式混合を行った。この混合物を酸素雰囲気中で800°Cで20時間加熱処理し、スピニル構造で組成が  $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$  の複合酸化物を得た。

【0118】この比較例1の初期組成  $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$  の正極活物質の  $M_n$  の形式価数は、図9に示すように3.8、0.6であり、上の本発明の実施の形態の正極活物質の形式価数4以上という条件を満たしていない。

【0119】また、この比較例1の正極活物質  $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$  について、第1の実施の形態で説明した通りの方法で、4.2Vまでの放電容量を測定したところ、図9のように正極活物質の重量あたり  $9.7\text{ mAh/g}$  という値であった。また、同様に、充電状態から金属  $\text{Li}$  基準で4.2Vまでの放電容量(B)と、充電状態から3.5Vまでの放電容量(A)との比B/Aの値を測定したところ、0.79という値しか得られなかつた。

【0120】(比較例2) つぎに、比較例2として、初期組成  $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$  のスピニル構造の正極活物質を製造した。

【0121】予め  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と電解二酸化マンガンと  $\text{Ni}(\text{OH})_2$

と  $\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$  の  $\text{Li}$  と  $\text{Mn}$  と  $\text{Ni}$  と  $\text{Cr}$  の比となるよう秤量した。つぎに、これらを遠心ボーラミルにより室温で1時間エタノールによる湿式混合した。この混合物を空気中で800°Cで20時間加熱処理した後、さらに、再度遠心ボーラミルにより室温で1時間エタノールによる湿式混合を行った。この混合物を酸素雰囲気中で800°Cで20時間加熱処理し、スピニル構造で組成が  $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$  の複合酸化物を得た。

【0122】この比較例2の初期組成  $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$  の正極活物質の  $M_n$  の形式価数は、図9に示すように3.86であり、上述の本発明の実施の形態の正極活物質の形式価数4以上という条件を満たしていない。

【0123】また、この比較例2の正極活物質  $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$  について、第1の実施の形態で説明した通りの方法で、4.2Vまでの放電容量を測定したところ、図9のように正極活物質の重量あたり  $9.3\text{ mAh/g}$  という値であった。また、同様に、充電状態から金属  $\text{Li}$  基準で4.2Vまでの放電容量(B)と、充電状態から3.5Vまでの放電容量(A)との比B/Aの値を測定したところ、0.69という値しか得られなかった。

【0124】  
【発明の効果】 上述してきたように、本発明によれば、放電電位域が一つで、しかも、その放電電位が金属  $\text{Li}$  基準で4.5V以上であるリチウム二次電池用の正極活物質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施の形態の正極活物質について、放電電位域を測定するために用いる試験電池の構成を示す説明図。

【図2】 本発明の第1の実施の形態の正極活物質について測定した放電電位と放電容量との関係を示すグラフ。

【図3】 比較例2の正極活物質について測定した放電電位と放電容量との関係を示すグラフ。

【図4】 本発明の第3の実施の形態のリチウム二次電池の構造を示す切り欠き断面図。

【図5】 本発明の第4の実施の形態の二次電池モジュールの構成を示すブロック図。

【図6】 本発明の第4の実施の形態の二次電池モジュールの外観の一例を示す斜視図。

【図7】 本発明の第5の実施の形態のハイブリッド型の電気自動車の構成を示すブロック図。

【図8】 本発明の第5の実施の形態の二次電池モジュールと燃料電池とを動力源とする電気自動車の構成を示すブロック図。

【図9】 本発明の実施例の正極活物質の組成と  $M_n$  の形式価数等を示す説明図。

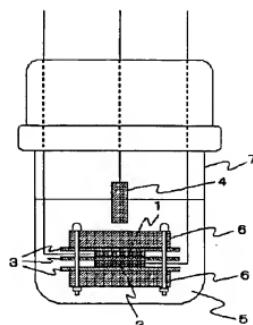
【符合の説明】

1…正極、2…負極、3…セパレータ、4…金属L<sub>1</sub>参  
照極、5…電解液、6…ステンレス板、7…容器、11

…正極端子、12…負極端子、13…電池缶、14…電  
池蓋、15…絶縁板、16…パッキング。

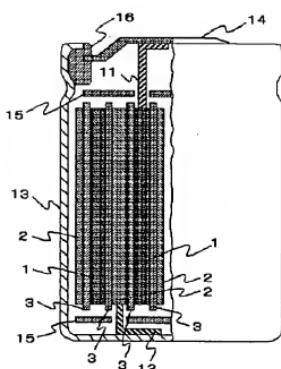
【図1】

図1



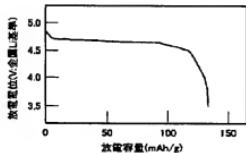
【図4】

図4



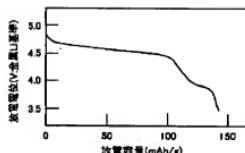
【図2】

図2



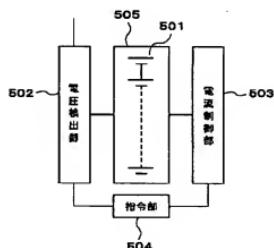
【図3】

図3



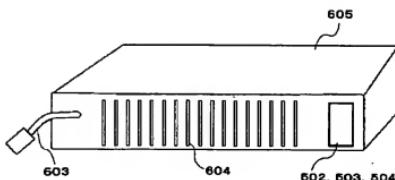
【図5】

図5



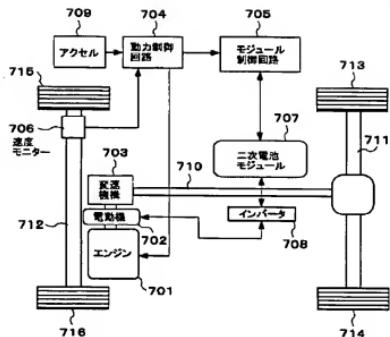
【図6】

図6



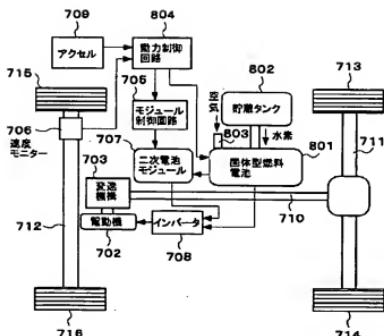
【図7】

図7



【図8】

図8



【図9】

図9

	正極活性質 (初期組成)	Mn形式価数	4.2Vまで容量 (mAh/g)	B/A=4.2V/3.5V 容量比(%)
東洋例1	LiMn <sub>1.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub>	4.08	122	85
東洋例2	LiMn <sub>1.4</sub> Ni <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	4.07	119	83
東洋例3	LiMn <sub>1.4</sub> Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	4.07	125	83
東洋例4	LiMn <sub>1.4</sub> Ni <sub>0.5</sub> Be <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	4.01	126	81
東洋例5	LiMn <sub>1.4</sub> Ni <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.1</sub> Ge <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	4.03	127	83
東洋例6	LiMn <sub>1.2</sub> Ni <sub>0.8</sub> O <sub>4</sub>	4.00	120	88
東洋例7	Li <sub>1.24</sub> Mn <sub>1.48</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>	4.08	113	80
比較例1	LiMn <sub>1.2</sub> Ni <sub>0.8</sub> O <sub>4</sub>	3.86	97	79
比較例2	LiMn <sub>1.2</sub> Ni <sub>0.8</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	3.86	93	89

## フロントページの続き

(72)発明者 武内 勝士

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 本棒 英利

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 村中 康

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

F ターム(参考) 3D035 AA03 AA06

SH029 AJ02 AK03 AL07 AL08 AM03

AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14

DJ16 DJ17 HJ02 HJ13 HJ18

HJ19

SH050 AA02 BA17 CA09 CB08 CB09

CB12 DA10 FA17 FA19 HA02

HA13 HA18 HA19